

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-297828

(43)Date of publication of application : 25.10.1994

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

(21)Application number : 05-092885

(71)Applicant : POLYPLASTICS CO

(22)Date of filing : 20.04.1993

(72)Inventor : TOMITA HISASHI
OHACHI YOSHINORI

(54) LASER MARKING METHOD AND MOLDED PIECE MARKED BY LASER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a sharp mark of a desired color, such as characters and symbols, on a surface of a thermoplastic resin molded piece or a resin-coated molded piece using a laser light.

CONSTITUTION: In a method for marking a surface of a molded piece molded out of a thermoplastic resin by emitting a laser light, the surface to be irradiated with a laser light to be marked is a surface of a molded piece molded out of a thermoplastic resin composition prepared by incorporating an additive absorbing a laser light and discoloring or decoloring under heat and also an organic pigment/dye hardly affected by a laser light.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.07.2001

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3610078

[Date of registration] 22.10.2004

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection] 2001-14021[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection] 09.08.2001

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The laser marking approach characterized by to irradiate laser light and to carry out marking to the front face of the mold goods fabricated from the thermoplastics constituent which comes collectively to contain the additive discolored or decolorized by absorbing laser light and being heated in the approach of irradiating laser light and carrying out marking to the front face of the mold goods fabricated from thermoplastics, and the organic pigment and the color which cannot be easily influenced of laser light.

[Claim 2] The laser marking approach characterized by for the color which cannot be easily influenced of laser light to dye it the mold goods fabricated from the thermoplastics constituent which comes to contain the additive discolored or decolorized by absorbing laser light and being heated in the approach of irradiating laser light and carrying out marking to the front face of the mold goods fabricated from thermoplastics, and subsequently to the front face of mold goods to irradiate and carry out marking of the laser light to them.

[Claim 3] The laser marking approach characterized by to irradiate laser light, to perform marking on the front face of the mold goods fabricated from the thermoplastics constituent which comes to contain the additive discolored or decolorized by absorbing laser light and being heated in the approach of irradiating laser light and carrying out marking to the front face of the mold goods fabricated from thermoplastics, and subsequently to these mold goods to dye it it by the color.

[Claim 4] By absorbing laser light and being heated, the additive discolored or decolorized is carbon black, and the loadings are the inside 0.01–0.5 of a constituent. The laser marking approach of claim 1–3 which is weight % given in any 1 term.

[Claim 5] Nd whose marking is a scanning formula: The laser marking approach of claim 1–4 given in any 1 term performed using an YAG laser.

[Claim 6] The laser marking approach of claim 1–5 which is that to which thermoplastics makes a subject polyacetal resin or thermoplastic polyester resin given in any 1 term.

[Claim 7] Mold goods by which marking was carried out by the laser marking approach of claim 1–6 given in any 1 term.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the mold goods with which good marking was performed by the laser marking approach and this which give the mark of an alphabetic character with a desired clear color, a notation, etc. to the front face of the mold goods covered with thermoplastics mold goods or this resin using laser light.

[0002]

[Description of the Prior Art] Many approaches are already proposed as an approach of irradiating laser light and performing marking to thermoplastics, and it is (1). The approach and (2) which perform marking by change (surface roughening, depression) of the surface state by the chemical engraving of an exposure part The method of performing marking is learned by adding packing in which discoloration and decolorization are possible. However, in almost all cases, only the black alphabetic character by carbonization of resin or the white alphabetic character by the added pigment and color is obtained, and the color of the marking alphabetic character obtained with the conventional technique cannot obtain the marking alphabetic character of the color of arbitration.

[0003]

[Means for Solving the Problem] As a result of this invention person's considering diversification of the color of a laser marking alphabetic character wholeheartedly in view of the above-mentioned conventional technique and considering further application of the these organic pigments and colors to the laser marking approach paying attention to many of organic pigments and colors being stable to laser light, it came to complete this invention. Namely, this invention is set to the approach of irradiating laser light and carrying out marking to the front face of the mold goods fabricated from thermoplastics. The additive discolored or decolorized by absorbing laser light and being heated, The laser marking approach characterized by irradiating laser light and carrying out marking to the front face of the mold goods fabricated from the thermoplastics constituent which comes collectively to contain the organic pigment and color which cannot be easily influenced of laser light, In the approach of irradiating laser light and carrying out marking to the front face of the mold goods fabricated from thermoplastics To the mold goods fabricated from the thermoplastics constituent which comes to contain the additive discolored or decolorized by absorbing laser light and being heated The laser marking approach characterized by for the color which cannot be easily influenced of laser light dyeing, and irradiating laser light and subsequently to the front face of mold goods carrying out marking, And it sets to the approach of irradiating laser light and carrying out marking to the front face of the mold goods fabricated from thermoplastics. It is the laser marking approach

characterized by irradiating laser light, performing marking on the front face of the mold goods fabricated from the thermoplastics constituent which comes to contain the additive discolored or decolorized, and subsequently to these mold goods dyeing it by the color by absorbing laser light and being heated.

[0004] Hereafter, the laser marking approach of this invention is explained to a detail. First, it is not limited especially as thermoplastics used in this invention, and each well-known thermoplastics, such as polyester resin, such as polyolefine system resin, such as polyethylene and polypropylene, polystyrene system resin, polyvinyl chloride system resin, Pori (meta) acrylate system resin, acrylic resin, polyacetal resin, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, and liquid crystallinity polyester, polyamide resin, polycarbonate resin, polyphenylene sulfide resin, and polyimide resin, can use it. These resin can also mix and use [independent or] two or more sorts. The polyolefine system resin which is hard to carbonize with heating of laser in this invention among these resin, polystyrene system resin, Pori (meta) acrylate system resin, acrylic resin, polyacetal resin, and polyester resin are desirable, especially polyacetal resin and polyester resin are desirable, and when this resin is used, marking of an especially clear color is possible. Polyacetal resin used for this invention here ($-\text{CH}_2\text{O}-$) It is the high molecular compound made into a main configuration unit, and it may be good at both the copolymer (a block copolymer is included) which carries out little content of other configuration units in addition to a polyoxymethylene homopolymer and an oxy-methylene group, and a terpolymer, and a molecule may have not only a line but branching and the structure of cross linkage. Moreover, there is especially no limit also about the polymerization degree etc. Moreover, as thermoplastic polyester resin, polyalkylene terephthalate resins, such as polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate, are mentioned.

[0005] By absorbing laser light to the resin like the above in the 1st approach of this invention, and being heated, the additive discolored or decolorized, and the organic pigment and color which cannot be easily influenced of laser light are blended collectively, and it is characterized by irradiating laser light and carrying out marking to the front face of the mold goods fabricated from this resin constituent. Moreover, in the 2nd approach, the additive discolored or decolorized by absorbing laser light and being heated is blended with the resin like the above, the color which cannot receive effect of laser light in the mold goods fabricated from this resin constituent easily dyes it, and it is characterized by irradiating laser light and subsequently to the front face of mold goods, carrying out marking. Moreover, it is characterized by considering as marking of a desired color by blending the additive discolored or decolorized by absorbing laser light and being heated, irradiating laser light on the front face of the mold goods fabricated from this resin constituent, performing marking to the resin like the above, and subsequently to these mold goods dyeing it by the color in the 3rd approach.

[0006] In the approach of this this invention, carbon black, ferrous oxide, ultramarine blue, titanium oxide, titan yellow, etc. are mentioned as an additive discolored or decolorized by absorbing laser light and being heated, for example. It is carbon black preferably. The loadings are 0.01–0.5. Weight % is desirable. If the loadings of carbon black cannot perform marking with contrast sufficient at less than 0.01 % of the weight but exceed 0.5 % of the weight conversely, the chemical engraving of the resin mold-goods front face by laser radiation will become intense, and good marking of contrast will become difficult. In order to perform clearer marking, they are the loadings of carbon black 0.03–0.3 Especially considering as weight % is desirable. Although carbon black is classified into furnace black, channel black, thermal black, etc. according to the difference in the process and is classified into acetylene black, oil black, gas black, etc.

according to the difference in a raw material, these all can be used in this invention. Moreover, use of KETCHIEN black is also possible. By irradiating laser light on the front face of the mold goods covered with the mold goods or this resin constituent which consists of a thermoplastics constituent which blended this low-concentration carbon black [like], generally, the laser radiation section rises to about little, for example, 5-50 micrometers, and convex very much, and good marking of contrast is obtained.

[0007] Moreover, in the 1st approach of this invention, in order to obtain the marking alphabetic character of a desired color, as the organic pigment and a color which cannot be easily influenced of the laser light which combines with the above-mentioned additive and is blended, it is hard to be influenced of laser light, and especially if coloring of thermoplastics and dyeing are possible, it will not be limited. Here, even if the organic pigment which cannot be easily influenced of laser light is put to laser light, in discoloration or decolorization, the high thing of pile thermal resistance is meant in a lifting, for example, an ANSU truck quinone system, a perylene system, an isoindolinone system, a phthalocyanine system, and a polyazo system pigment are mentioned. Moreover, as a color, from a disperse dye, a sublimability color, cationic dye, basic dye, etc., even if put to laser light, a pile thing is chosen as a lifting in discoloration or decolorization. It is the hydrophobic color (disperse dye) especially developed preferably in order to dye hydrophobic fiber. Moreover, also in the 2nd approach of this invention, since laser radiation after dyeing of mold goods is performed, it is necessary to use a pile thing for a lifting for discoloration or decolorization by laser light etc. like the above as a color for dyeing of mold goods. On the other hand, in the 3rd approach of this invention, it dyes after laser radiation and there is especially no constraint as a color.

[0008] In this invention, a well-known additive, an inorganic bulking agent, etc. can be added to the resin constituent like the above with which is fabricated, or is covered and laser marking is presented in the range which does not spoil marking by laser radiation if needed. For example, it is also possible to blend coloring agents, such as stabilizers, such as an antioxidant, a heat-resistant stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, and light stabilizer, an antistatic agent, a color, and a pigment, lubricant, a plasticizer, a release agent, a surfactant, a crystallization accelerator, a crystalline-nucleus agent, etc.

[0009] In this invention, although both [said] the 1st - the 3rd approach are possible, especially the 1st approach is desirable, a laser beam is only irradiated in the request location to mold goods, such as resin which covered with printing, spreading, multiplex shaping, etc. the mold goods or this resin constituent which consists of a specific resin constituent mentioned above, a ceramic, and a metal, and clear marking is performed easily. In order to perform marking of a desired configuration, by carrying out the mask of the approach and laser light which use for example, laser light as the spot of suitable magnitude, and scan the front face of an object, it considers as the laser light of a request configuration, and the approach of irradiating this on the surface of an object etc. is mentioned. As a class of laser used, especially limitation is carbon dioxide laser, ruby laser, semiconductor laser, an argon laser, an excimer laser, and YAG, for example, although there is nothing. Laser etc. is mentioned. inside -- wavelength -- 1.06 micrometers it is -- Nd:YAG characterized by things Laser is desirable. Especially the thing that was suitable although it did not matter even if it was a pulse oscillation even if the oscillation gestalt was continuous oscillation is Nd:YAG of the scanning formula which is the continuous oscillation which used the Q switch. It is laser.

[0010]

[Function] The mechanism of action of this invention will be guessed as follows, if the 1st

approach is taken for an example. That is, if laser light is irradiated on the front face of the mold goods covered with the mold goods or this resin constituent fabricated from the thermoplastics constituent which comes collectively to contain the additive (for example, carbon black) discolored or decolorized by absorbing laser light and being heated like this invention, and the organic pigment and color which cannot be easily influenced of laser light, laser light will penetrate a mold-goods front face, and will heat the carbon black in resin alternatively. Nd:YAG with little absorption especially by resin itself In the case of laser, it is heated efficiently. Carbon black itself oxidizes with too much heating, and the heated carbon black serves as gas at the same time it carries out heating fusion and makes surrounding resin disassemble locally. Therefore, the foaming field where carbon black does not exist is formed in the part which irradiated laser light. The same laser marking alphabetic character as the color of the organic pigment and color which the color of the organic pigment and color currently concealed by forming the field where carbon black does not exist in the case of these mold goods concealed by carbon black appeared, and added the color of an organic pigment and a color is obtained. Laser light is absorbed especially or it is thought that it is what is attained by using the organic pigment and color which carries out neither discoloration nor decolorization with heating, that is, is hardly influenced of laser light.

[0011]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to this.

To example 1 polyacetal resin, 1 % of the weight was added for 0.05 % of the weight of carbon black, and the following color a, and the pellet of ***** and a black system was obtained with the extruder to it. Injection molding of this pellet was carried out, and the black plate with a thickness of 3mm was fabricated by 7mmx5mm. Next, when [this] marking was monotonously performed on the following conditions, the clear marking alphabetic character of a color and the same color (in this case, pink) was obtained. Moreover, Following b and c are used as a color and it is the addition of carbon black 0.1 When similarly carried out about the case where it is made weight %, the clear marking alphabetic character of a color and the same color (in b, in dark blue and c, it is yellow) was obtained.

[0012] To example 2 polyacetal resin, 0.05 % of the weight of carbon black was added, and the pellet of ***** and a black system was obtained with the extruder to it. Injection molding of this pellet was carried out, and the black plate with a thickness of 3mm was fabricated by 7mmx5mm. Next, this plate was rinsed after immersion for 10 minutes in the dyeing water solution (water temperature: 90 degrees C) with a concentration of 2g [/l.] which melted the following color a in water. After dyeing, when [this] marking was monotonously performed on the following conditions, the clear marking alphabetic character of a color and the same color (in this case, pink) was obtained. moreover, the addition of carbon black -- 0.1 weight % -- carrying out -- as a color -- the following -- when similarly carried out about what carried out immersion processing for 30 minutes using b and c, the clear marking alphabetic character of a color and the same color (in b, in dark blue and c, it is yellow) was obtained.

[0013] To example 3 polyacetal resin, 0.05 % of the weight of carbon black was added, and the pellet of ***** and a black system was obtained with the extruder to it. Injection molding of this pellet was carried out, and the black plate with a thickness of 3mm was fabricated by 7mmx5mm. Next, marking was performed on this plate on the following conditions, and the white alphabetic character was obtained. Then, when this plate was rinsed after immersion for 10 minutes in the dyeing water solution (water temperature: 90 degrees C) with a concentration of

2g [/l.] which melted the following color a in water, the clear marking alphabetic character of a color and the same color (in this case, pink) was obtained. moreover, the addition of carbon black -- 0.1 weight % -- carrying out -- as a color -- the following -- when similarly carried out about what carried out immersion processing for 30 minutes using b and c, the clear marking alphabetic character of a color and the same color (in b, in dark blue and c, it is yellow) was obtained.

[0014] In addition, the marking conditions are as follows.

Equipment: NEC Corp. make Laser marker Class of SL475E laser: Nd:YAG Laser (Q switch loading)

Marking method: Picture-drawn-without-lifting-the-brush-from-the-paper method (scanning method)

Processing power in the marking section: 1 - 3W scan speed: 100 - 400 mm/sec byte size: 30-50micromQ switch frequency: Color a-c used for the example 1-3kHz again is a disperse dye by Mitsubishi Kasei Corp.

a;Dianix Red AC-Eb;Dianix Blue AC-Ec;Diacelliton Fast Yellow GL [0015]

[Effect of the Invention] Conventionally, although the field of the invention was restricted very much since the color of the marking alphabetic character obtained although the laser marking technique over thermoplastics was known as the facework approach which was excellent in respect of full automation, automation, solvent[non-]-izing, dependability, etc. was an achromatic color of black or white, breadth and economic merit have a high applicable field by the color of the marking alphabetic character which is obtained according to this invention being diversified.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-297828

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl.⁵

B 4 1 M 5/00

識別記号

庁内整理番号

8808-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-92885

(22)出願日 平成5年(1993)4月20日

(71)出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72)発明者 富田 久

静岡県庵原郡富士川町木島312

(72)発明者 大鉢 義典

静岡県富士宮市淀平町936

(74)代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 レーザーマーキング方法及びレーザーマーキングされた成形品

(57)【要約】

【目的】 レーザー光を利用して熱可塑性樹脂成形品または該樹脂により被覆された成形品の表面に所望の色の鮮明な文字、記号等のマークを付与する。

【構成】 熱可塑性樹脂より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングする方法において、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物と、レーザー光の影響を受けにくい有機顔料・染料とを併せて含有してなる熱可塑性樹脂組成物より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングする方法において、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物と、レーザー光の影響を受けにくい有機顔料・染料とを併せて含有してなる熱可塑性樹脂組成物より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングすることを特徴とするレーザーマーキング方法。

【請求項2】 熱可塑性樹脂より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングする方法において、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物を含有してなる熱可塑性樹脂組成物より成形された成形品に、レーザー光の影響を受けにくい染料により染色を施し、次いで成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングすることを特徴とするレーザーマーキング方法。

【請求項3】 熱可塑性樹脂より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングする方法において、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物を含有してなる熱可塑性樹脂組成物より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングを行い、次いで該成形品に染料により染色を施すことを特徴とするレーザーマーキング方法。

【請求項4】 レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物がカーボンブラックであり、その配合量が組成物中0.01～0.5重量%である請求項1～3の何れか1項記載のレーザーマーキング方法。

【請求項5】 マーキングがスキャン式のNd:YAGレーザーを用いて行われる請求項1～4の何れか1項記載のレーザーマーキング方法。

【請求項6】 熱可塑性樹脂がポリアセタール樹脂又は熱可塑性ポリエステル樹脂を主体とするものである請求項1～5の何れか1項記載のレーザーマーキング方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項記載のレーザーマーキング方法によりマーキングされた成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、レーザー光を利用して熱可塑性樹脂成形品または該樹脂により被覆された成形品の表面に所望の色の鮮明な文字、記号等のマークを付与するレーザーマーキング方法およびこれによって良好なマーキングが行われた成形品に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 レーザー光を照射して熱可塑性樹脂にマーキングを行う方法として既に多くの方法が提案されており、(1) 照射部分の蝕刻による表面状態の変化(粗面化、凹み)によりマーキングを行う方法、(2) 変色及び脱色可能な充填物を添加することによりマーキングを行う方法が知られてい

る。しかしながら、ほとんどの場合、従来技術で得られるマーキング文字の色は、樹脂の炭化による黒色文字、あるいは添加した顔料・染料による白色文字しか得られず、任意の色のマーキング文字を得ることは不可能であった。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記従来技術に鑑み、レーザーマーキング文字の色の多様化について鋭意検討した結果、有機顔料・染料の多くはレーザー光に対し安定であることに着目し、レーザーマーキング方法へのこれらの有機顔料・染料の応用について更に検討した結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は熱可塑性樹脂より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングする方法において、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物と、レーザー光の影響を受けにくい有機顔料・染料とを併せて含有してなる熱可塑性樹脂組成物より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングすることを特徴とするレーザーマーキング方法、熱可塑性樹脂より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングする方法において、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物を含有してなる熱可塑性樹脂組成物より成形された成形品に、レーザー光の影響を受けにくい染料により染色を施し、次いで成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングすることを特徴とするレーザーマーキング方法、及び熱可塑性樹脂より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングする方法において、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物を含有してなる熱可塑性樹脂組成物より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングを行い、次いで該成形品に染料により染色を施すことを特徴とするレーザーマーキング方法である。

【0004】 以下、本発明のレーザーマーキング方法を詳細に説明する。まず、本発明において用いられる熱可塑性樹脂としては特に限定されるものではなく、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ(メタ)アクリレート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、液晶性ポリエステル等のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリイミド樹脂等の公知の熱可塑性樹脂がいずれも使用できる。これらの樹脂は単独あるいは2種以上を混合して使用することも可能である。これらの樹脂のうち、本発明においてはレーザーの加熱により炭化しにくいポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ(メタ)アクリレート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエステル樹脂が好ましく、特にポリアセタール樹脂、ポリエステル

樹脂が好ましく、かかる樹脂を用いた場合には特に鮮明な色のマーキングが可能である。ここで本発明に用いられるポリアセタール樹脂は $(-CH_2O-)$ を主たる構成単位とする高分子化合物で、ポリオキシメチレンホモポリマー、オキシメチレン基以外に他の構成単位を少量含有するコポリマー（ブロックコポリマーを含む）、ターポリマーの何れにてもよく、また分子が線状のみならず、分岐、架橋構造を有するものであっても良い。又、その重合度等に関しても特に制限はない。又、熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート樹脂が挙げられる。

【0005】本発明の第1の方法においては、上記の如き樹脂に、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物と、レーザー光の影響を受けにくい有機顔料・染料とを併せて配合し、かかる樹脂組成物より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングすることを特徴とする。また、第2の方法においては、上記の如き樹脂に、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物を配合し、かかる樹脂組成物より成形された成形品に、レーザー光の影響を受けにくい染料により染色を施し、次いで成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングすることを特徴とする。また、第3の方法においては、上記の如き樹脂に、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物を配合し、かかる樹脂組成物より成形された成形品の表面にレーザー光を照射してマーキングを行い、次いで該成形品に染料により染色を施すことにより所望の色のマーキングとすることを特徴とする。

【0006】かかる本発明の方法において、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物としては、例えばカーボンブラック、酸化鉄、群青、酸化チタン、チタニイエロー等が挙げられる。好ましくはカーボンブラックである。その配合量は0.01~0.5重量%が好ましい。カーボンブラックの配合量が0.01重量%未満では充分なコントラストを持つマーキングを行うことができず、逆に0.5重量%を越えるとレーザー照射による樹脂成形品表面の蝕刻が激しくなりコントラストの良いマーキングが難しくなる。より鮮明なマーキングを行うためには、カーボンブラックの配合量を0.03~0.3重量%とするのが特に好ましい。カーボンブラックは、その製法の違いによりファーンズブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック等に、また、原料の違いによりアセチレンブラック、オイルブラック、ガスブラック等に分類されるが、本発明においてはこれらのいずれも使用できる。また、ケッチェンブラックの使用も可能である。かかる如く低濃度のカーボンブラックを配合した熱可塑性樹脂組成物からなる成形品もしくは該樹脂組成物によって被覆された成形品の表面にレーザー光を照射することにより、一般的には、レーザー照射部がごく僅

か、例えば5~50 μ m程度、凸状に盛り上がり、コントラストの良いマーキングが得られる。

【0007】また、本発明の第1の方法において、所望の色のマーキング文字を得るために、上記添加物と併せて配合されるレーザー光の影響を受けにくい有機顔料・染料としては、レーザー光の影響を受けにくいものであって、熱可塑性樹脂の着色、染色が可能なるものであれば特に限定されない。ここで、レーザー光の影響を受けにくい有機顔料とは、レーザー光に曝されても変色あるいは脱色等を起こしにくい耐熱性の高いものを意味し、例えばアンストラキノン系、ペリレン系、イソインドリノン系、フタロシアニン系、ポリアゾ系顔料が挙げられる。又、染料としては、分散染料、昇華性染料、カチオン染料、塩基性染料等の中から、レーザー光に曝されても変色あるいは脱色等を起こしにくいものが選択される。特に好ましくは、疎水性繊維を染色するために開発された疎水性染料（分散染料）である。また、本発明の第2の方法においても、成形品の染色後レーザー照射が行われるため、成形品の染色のための染料としては、上記の如くレーザー光による変色あるいは脱色等を起こしにくいものを用いる必要がある。これに対し、本発明の第3の方法においては、レーザー照射後に染色するものであり、染料としての制約は特にない。

【0008】本発明において、成形され或いは被覆されてレーザーマーキングに供される上記の如き樹脂組成物には、レーザー照射によるマーキングを損なわない範囲で、必要に応じて公知の添加剤、無機充填剤等を加えることができる。例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の安定剤、帯電防止剤、染料や顔料等の着色剤、潤滑剤、可塑剤、離型剤、界面活性剤、結晶化促進剤、結晶核剤等を配合することも可能である。

【0009】本発明においては、前記第1~第3の方法の何れも可能であるが、特に第1の方法が好ましく、前述した特定樹脂組成物からなる成形品あるいは該樹脂組成物を印刷、塗布、多重成形等によって被覆した樹脂、セラミック、金属等の成形品に対し、その所望位置にレーザー光線を照射するだけで、容易に鮮明なマーキングが行われる。所望の形状のマーキングを行うためには、例えば、レーザー光を適当な大きさのスポットにして対象物の表面を走査する方法、レーザー光をマスクすることによって所望形状のレーザー光とし、これを対象物の表面に照射する方法等が挙げられる。使用されるレーザーの種類としては特に限定はないが、例えば炭酸ガスレーザー、ルビーレーザー、半導体レーザー、アルゴンレーザー、エキシマレーザー、YAGレーザー等が挙げられる。なかでも波長が1.06 μ mであることを特徴とするNd:YAGレーザーが好ましい。その発振形態は連続発振であってもパルス発振であっても構わないが、特に適したものはQスイッチを用いた連続発振であるスキャン式

のNd:YAG レーザーである。

【0010】

【作用】本発明の作用機構は、第1の方法を例にとると次のように推測される。即ち、本発明の如く、レーザー光を吸収し加熱されることにより変色又は脱色する添加物（例えばカーボンブラック）と、レーザー光の影響を受けにくい有機顔料・染料とを併せて含有してなる熱可塑性樹脂組成物より成形された成形品もしくは該樹脂組成物によって被覆された成形品の表面にレーザー光を照射すると、レーザー光は成形品表面を透過し、樹脂中のカーボンブラックを選択的に加熱する。特に樹脂自身による吸収の少ないNd:YAG レーザーの場合、効率的に加熱される。加熱されたカーボンブラックは、まわりの樹脂を加熱溶解し、局所的に分解させると同時に、カーボンブラック自身も過度の加熱により酸化されガスとなる。そのため、レーザー光を照射した部分には、カーボンブラックの存在しない発泡領域が形成される。有機顔料・染料の色をカーボンブラックにより隠蔽された本成形品の場合、カーボンブラックの存在しない領域が形成されることにより、隠蔽されていた有機顔料・染料の色が現れ、添加した有機顔料・染料の色と同一のレーザーマーキング文字が得られる。特に、レーザー光を吸収したり、加熱により変色や脱色をしない、つまりレーザー光の影響をほとんど受けない有機顔料・染料を使用することで達成されるものであると考えられる。

【0011】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

ポリアセタール樹脂に、カーボンブラック0.05重量%と、下記染料aを1重量%を添加し、押出機で練込み、黒色系のベレットを得た。このベレットを射出成形し、7mm×5mmで厚さ3mmの黒色の平板を成形した。次に、この平板に下記条件にてマーキングを行ったところ、染料と同色（この場合はピンク）の鮮明なマーキング文字を得た。又、染料として下記b、cを用い、カーボンブラックの添加量を0.1重量%にした場合についても同様に行ったところ、染料と同色（bの場合は紺色、cの場合は黄色）の鮮明なマーキング文字を得た。

【0012】実施例2

ポリアセタール樹脂に、カーボンブラック0.05重量%を添加し、押出機で練込み、黒色系のベレットを得た。このベレットを射出成形し、7mm×5mmで厚さ3mmの黒色の平板を成形した。次に、この平板を下記染料aを水に

溶かした濃度2g/リットルの染色水溶液（水温：90℃）に10分間浸漬後、水洗した。染色後この平板に下記条件にてマーキングを行ったところ、染料と同色（この場合はピンク）の鮮明なマーキング文字を得た。又、カーボンブラックの添加量を0.1重量%とし、染料として下記b、cを用いて30分間浸漬処理したものについても同様に行ったところ、染料と同色（bの場合は紺色、cの場合は黄色）の鮮明なマーキング文字を得た。

【0013】実施例3

- 10 ポリアセタール樹脂に、カーボンブラック0.05重量%を添加し、押出機で練込み、黒色系のベレットを得た。このベレットを射出成形し、7mm×5mmで厚さ3mmの黒色の平板を成形した。次に、この平板に下記条件にてマーキングを行い、白色文字を得た。その後、この平板を下記染料aを水に溶かした濃度2g/リットルの染色水溶液（水温：90℃）に10分間浸漬後、水洗したところ染料と同色（この場合はピンク）の鮮明なマーキング文字を得た。又、カーボンブラックの添加量を0.1重量%とし、染料として下記b、cを用いて30分間浸漬処理したものについても同様に行ったところ、染料と同色（bの場合は紺色、cの場合は黄色）の鮮明なマーキング文字を得た。

【0014】尚、マーキング条件は下記の通りである。

装置： 日本電気（株）製 レーザーマーカ SL475E
レーザーの種類： Nd:YAG レーザー（Qスイッチ搭載）

マーキング方式： 一筆書き方式（スキャン方式）

マーキング部での加工パワー： 1～3W

スキャンスピード： 100～400mm/sec

- 30 バイトサイズ： 30～50μm

Qスイッチ周波数： 1～3kHz

又、実施例に使用した染料a～cは三菱化成（株）製の分散染料である。

a ; Dianix Red AC-E

b ; Dianix Blue AC-E

c ; Diacelliton Fast Yellow GL

【0015】

- 40 【発明の効果】従来、熱可塑性樹脂に対するレーザーマーキング技術は、無人化、自動化、無溶剤化、信頼性等の点で優れた表面装飾方法として知られていたが、得られるマーキング文字の色が黒または白の無彩色であるために利用分野が非常に限られていたが、本発明によれば得られるマーキング文字の色が多様化することで応用分野が広がり、経済的価値が高い。